

交換基が導入されていることを特徴とする特許請求項(1)の陰イオン交換体。

(3) 陰イオン交換基が、第1級～第3級アミン又は第4級アンモニウム塩であり、イオン交換容量が0.5～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂、厚みが0.01～100μmの陰イオン交換膜である特許請求項(1)又は(2)の陰イオン交換体。

(4) イオン交換基の導入が、クロルメチル基を導入した後、アミノ化処理することを特徴とする特許請求項(1)、(2)又は(3)の陰イオン交換体。

(5) 陰イオン交換体が、クロルメチル化共重合体の溶液から流延、加熱処理された膜厚100μm以下の膜を形成後、アンモニア又は少なくとも1個以上の1～3級アミンによりアミノ化され陰イオン交換膜である特許請求項(1)～(3)又は(4)の陰イオン交換体。

(6) 陰イオン交換体がクロルメチル化共重合体の溶液と、アンモニア又は少なくとも1個以

ルビリジン)～ジビニルベンゼン共重合体のアミノ化(または四級ビリジュウム化)陰イオン交換体がある。これらは、耐薬品性、耐熱性、イオン交換性に加え、架橋剤であるジビニルベンゼンの含有量を変えることにより、イオン交換性や選択透過性を制御できることから、あらゆる用途に対し、多様な品種を合成し発展してきた。

しかしながら、新しいニーズ、例えば工業塩並みの安価な食塩を製造するための海水濃縮やレドックスフロー電池やその他の電池用セパレータ、アルミ工業におけるリン酸エッティング廃液からのリン酸回収などの超低抵抗イオン交換膜の要求に対し、従来のスチレン系～ジビニルベンゼン共重合体タイプでは対応できない欠点がある。即ち抵抗を低下させるには、クロルメチル化スチレン(またはビニルビリジン)含有量を増加し、架橋剤のジビニルベンゼン量を低下し、イオン交換容量を増加し、含水率を増加させる必要があるが、機械的強度の低下に加

上の1～3級アミンとの反応生成物であるアミノ化共重合体溶液から流延、加熱処理された膜厚100μm以下の陰イオン交換体である特許請求項(1)～(3)又は(4)のイオン交換体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、混合流体より特定成分を吸着、または透過分離せしめるイオン交換体に関する。

更に詳しくは、海水濃縮等の電気透析やレドックスフロー電池等のセパレータに有用な抵抗の低い陰イオン交換薄膜や、透析に有用なホローファイバー型陰イオン交換膜、高分子陰イオンの透過性が大きい多孔性陰イオン交換膜など加工性の優れた陰イオン交換体の製法に関する。

【従来の技術】

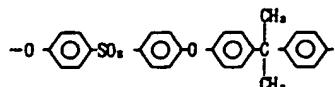
陰イオン交換体として、数多くの文献、特許が報告されているが、最も実用的で有益なものとして、クロルメチル化スチレン(またはビニ

ル選択透過性が低下するため要求される膜が得られない。また抵抗を低下せしめる別の手段としては、膜厚を薄くせしめる必要があるが、スチレン系～ジビニルベンゼン共重合体は、機械的強度、特に脆さがあるため100μm以下のイオン交換膜が得られない。

更に、スチレン系～ジビニルベンゼン共重合体は、機械的性質に加え、加工性が悪く、ホローファイバー型や多孔性陰イオン交換膜などの異形型のイオン交換膜が得られない欠点がある。

一方、限外ろ過、逆浸透膜やガス分離膜などの分離膜において、機械的強度、加工性の優れたエンブラー系プラスチックが使用されている。特に耐薬品性が優れたポリスルホン酸は、膜内にイオン交換基を導入し、限外ろ過や逆浸透での透過性の改良や、イオン選択透過性を付与し、イオン交換膜への適応が検討されている。

例えば、繰り返し単位が、



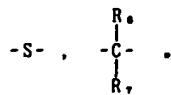
からなるポリスルホンのクロルメチル化共重合体から合成された陰イオン交換膜が、

J. Membran. Science, 22 (1985) 325~332 に記載されている。

しかしながら、これらのポリスルホン系イオン交換膜は、非架橋であり、イオン交換容量が増加し、抵抗を低下せしめようとすると、イオン選択性が急激に低下し、またイオン選択性を高めようとすると、抵抗が急上昇する。最適な陰イオン交換膜としては、イオン交換容量を1.25~1.35と狭い範囲に合成する必要があり、しかも、従来のスチレン系ジビニルベンゼン系陰イオン交換膜と膜性質を比較しても不充分であり、代替できるものではない。

[本発明の解決しようとする問題点]

本発明は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、加工性が優れ



$R_1 \sim R_5$ は互いに同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基。 a は0~3、 $b+c$ は0~7、 $d+e$ は0~5。 R_a, R_b は水素、炭素数1~6の炭化水素基を示す。)

を有するブロック共重合体からなり、その芳香族環に陰イオン交換基が導入されていることを特徴とする陰イオン交換体により達成せしめられる。

本発明の陰イオン交換体は、基本的には上記特定の-0-Ar-0-単位を有するユニットと、-0-Ar-0-単位を含有しないユニットとの芳香族核と連結基から構成された耐熱性ブロック共重合体を骨格とするが、これは従来にない新規な発想と知見に基づくものであり、その結果従来の陰イオン交換体とは格段に優れた特性を有する陰イオン交換体を提供することができる。

即ち、従来のポリスルホン系アニオン交換体

かつ、イオン選択性の大きな新規な陰イオン交換体を提供することを目的とする。

本発明は、従来技術では到達しえない、省エネルギー電気透析法や電池用セパレータ、更には、コンパクトでメンテナンスが容易なホローファイバー型透析モジュール等に使用できる陰イオン交換体を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明の上記目的は、実質的に芳香族核と連結基から構成された少なくとも2種の繰り返し単位からなる共重合体において、一方の繰り返し単位に一般式(1)

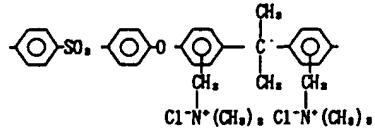
ントとして、一般式(1)



(但し式中 Ar は 、、。
(R₁)_a、(R₂)_b、(R₃)_c。

。
(R₄)_d、(R₅)_e。
X は、単結合、-0-、

としては J. Membr. Sci. 22 (1985) 325~332 に記載されているよう



の繰り返し単位のカチオン性ポリマーからなり、イオン交換容量が1.7 meq/g を越えると吸水率が大きくなり、イオン選択性の低下を招き、またイオン交換容量が1.1 meq/g 以下では、吸水率が小さく、抵抗が増加する。

本発明者は、機械的強度、耐熱性に優れた所謂、エンジニアリングプラスチックを素材とした陰イオン交換体について鋭意研究したところ、分子内にイオン交換基が導入しやすいセグメントと、イオン交換基が導入されにくいセグメントを有する芳香族核と連結基から構成されるブロック共重合体を使用することにより、イオン交換基の容量を制御できるとともに、イオン選択性が優れ、機械的強度、成形加工性

の優れた陰イオン交換体が得られることを見い出し、本発明を完成せしめた。

芳香族核と連結基から構成されるブロック共重合体が何故、イオン選択透過性や機械的性質に有效地に作用するかは、必ずしも解明されていないが、おそらく以下の理由と考えられる。

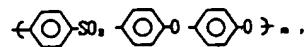
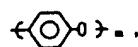
即ち、イオンの透過速度（膜抵抗に反比例）は膜内の吸水率が大きいほど高く、またイオンの選択透過性（輸率、電流効率）は、膜内の固定イオン濃度（膜中の含水率あたりのイオン交換基量）が高いほど大きくなる性質がある。このため優れたイオン選択透過性を有するイオン交換体を得るには、イオン交換容量を高め、かつ固定イオン濃度が低下しないように、吸水率の増加を防止する必要がある。従来のスチレン系イオン交換樹脂においては、吸水率の過大な増加を防止するためジビニルベンゼンにより架橋する方法が使用されている。しかしながらイオン交換基の増加と、それに見合う架橋剤の増量は、樹脂の脆化を招くため、イオン選択透過

固定イオン濃度が低下せずイオン選択透過性が高く、かつ機械的強度の低下が起きにくいと説明される。しかしながら、かかる説明は、本発明の理解のたすけのために述べたものであり、何ら本発明を限定するものではない。

以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明の陰イオン交換体に使用する芳香族核と連結基で構成されたブロック共重合体としては、

イオン交換基導入反応性が異なる繰り返し単位からなるブロック共重合体であればなんら制限なく使用されるが、好ましくは、芳香族核が-0-で連結された-0-Ar-0-を有するセグメントと、それを含有しないセグメントとのブロック共重合体が使用される。

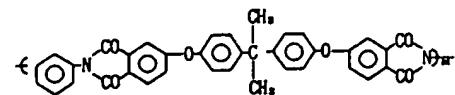
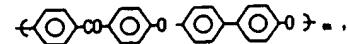
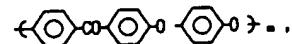
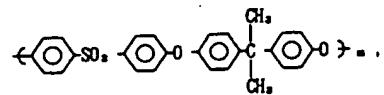
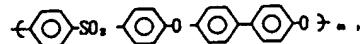
そのような-0-Ar-0-を有するセグメントとしては、



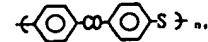
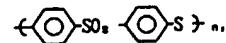
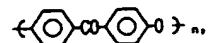
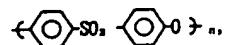
性と機械的強度のバランスからおのずとある一定レベルの壁に突きあたっている。

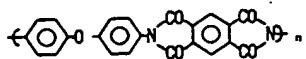
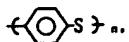
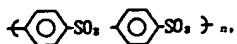
また、ポリスルホンホモポリマーを使用した陰イオン交換体においては、イオン交換容量が少ないと、ポリスルホン骨格の凝集力によりイオン交換基に水が導入されず膜抵抗が高く、またイオン交換容量がある一定以上になると、ポリスルホン骨格の凝集力によるイオン交換基の吸水性をおさえる効果が失われる結果、急激に吸水性が増加し固定イオン濃度が低下してイオン選択透過性と機械的性質の低下を招く。

一方、本発明の芳香族ブロック共重合体においては、イオン交換基が導入されやすいセグメントに高い密度で分布している。このためイオン交換容量が低くとも、イオン交換基に水が充分に供給される結果、ホモポリマー系に比べ膜抵抗が低く、またイオン交換容量を高くしても、イオン交換基が導入されにくい剛直な芳香族核の連結セグメントが、疑似的な架橋として作用するため、吸水率の急激な増加を押さえ、



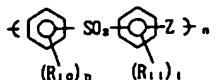
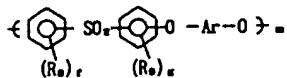
などと、また-0-Ar-0-を含有しないセグメントとしては、





とのブロック共重合体が例示される。

なかでも、耐薬品性、特に耐加水分解性の優れたブロック共重合体として、以下の一般式(2)



(但し式中 A_F は、一般式(1)と同じ。)

Y は $-SO_2-$, $-S-$, $-O-$, $R_a \sim R_{11}$ は互いに同一または異なる炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基。
 $f \sim i$ は 0 ~ 4 , m , n は 2 ~ 200 の整数。
 m/n は $100/1 \sim 1/10$ を示す。)

で表わされる芳香族ポリスルホン系ブロック共重合体が使用される。一般式(2)においてクロ

かつ成形加工性、機械的性質、耐薬品性の点から好ましいプロック共重合体と例示でき、本出願人による特開昭 61-72020、特開昭 61-76523 および特開昭 61-168629に記載されている方法によって得ることができる。

本発明における陰イオン交換体を得る方法としては

- (1) 前記ブロック共重合体を成形した後、クロルメチル化、アミノ化する方法
- (2) 前記ブロック共重合体をクロルメチル化後、成形し、アミノ化する方法
- (3) 前記ブロック共重合体をクロルメチル化、アミノ化した後、所望する形に成形する方法

が使用できるが、クロルメチル化反応の制御が容易な(2)、(3)が好ましく使用される。

ブロック共重合体のクロルメチル化方法としては、固形の重合体とクロルメチル化剤と接触せしめる方法も使用できうるが、反応性の異なるセグメントに選択的にクロルメチル基を導入するには、好ましくは、クロルメチル化剤に対

ルメチル基が導入されやすい $-Ar-$ を含有するセグメント数 m とクロルメチル基が導入されにくい $-X-$ を含有するセグメント数 n の比が 100 / 1 以上では、 $-X-$ 含有セグメントの凝集力による疑似架橋効果が低減し、固定イオン濃度低下によるイオン選択透過性の低下を招き、また 1 / 10 以下ではイオン交換容量が大きくなないので膜抵抗の増加を招き、好ましくは、 $m / n = 10 / 1 \sim 2 / 10$ が使用される。

また m または $n = 1$ の交互共重合体は、セグメント長が短いため、それぞれのセグメントの作用が充分に発揮されず、また高分子量の共重合体が得られず機械的強度が充分でないという欠点が生じやすいため、好ましくは、 $m = 2 \sim 200$ ， $n = 2 \sim 200$ ，固有粘度が 0.3 以上のブロック共重合体が使用される。なかでも一般式 (2) における Y が $-S$ -からなる芳香族ポリスルホン／芳香族チオエーテルスルホンは、高分子量の共重合体が得られ、またセグメント数 m ， n や、セグメント比率 m/n が制御しやすく、

し安定で、ブロック共重合体を溶解する溶剤で溶解せしめ、液状で反応させることが好ましい。そのような溶剤として、ハロゲン化炭化水素、例えば、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等が使用される。

またクロルメチル化剤としては、クロルメチルメチルエーテル、1.4-ビス(クロルメトキシ)ブタン、1-クロルメトキシ-4クロロブタンやホルマリン-塩化水素系、バラホルムアルデヒド-塩化水素系など、求核性クロルメチル化剤を制限なく使用できる。

かくして、ポリスルホンプロック共重合体溶液にクロルメチル化剤と塩化スズ等の触媒を添加せしめ、反応温度、反応時間を便宜選定することにより、所望するクロルメチル基含有量を有するクロルメチル化ポリスルホンプロック共重合体が得られる。続くアミノ化剤の種類、例えば、アンモニア又は1～3級アミン、モノアミン、ジアミン、ポリアミン等により、得られる膜種類が異なるため、好みしいクロルメチル

基含有量はそれぞれ異なるが、通常、イオン交換基容量が 0.5~3.5 ミリ当量/g、好ましくは 0.8~3.5 ミリ当量/g、特には 1.0~2.5 ミリ当量/g になるように選定する。

かくして得られたクロルメチル化ブロック共重合体は、好ましくは、以下の方法にて陰イオン交換体とすることができる。

- (1) クロルメチル化共重合体を溶液化せしめた後、流延し、平膜、中空糸状、あるいは多孔性支持膜上に成形せしめた後、アミノ化溶液に浸漬し、陰イオン交換体とする。
- (2) クロルメチル化共重合体を溶液化せしめた後、アミノ化剤を添加し、陰イオン交換樹脂溶液とした後、流延し、平膜、中空糸状、あるいは多孔性支持膜上に成形せしめ陰イオン交換体とする。
- (3) クロルメチル化共重合体をアミノ化処理した後、陰イオン交換樹脂を溶液化し、所望する形状に成形する。

体、ベンジル基置換体等の1～3級アミン、ピリジン環化合物などのモノアミンや、それらのポリアミンが例示される。

かくして得られるアミノ化共重合体の成形品は、便宜溶液、例えば食塩水溶液に浸漬し、陰イオン交換基を水和せしめた後、電気透析用隔膜、電池用セパレーター、拡散透析用隔膜等の分離膜として使用することができる。

次に本発明を実施例により説明するが、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。

〔实施例〕

实施例 1

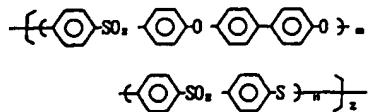
特開昭 61-168629に記載された合成法と同様にして、4,4'-ジフェノールとジクロロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホンのユニットからなる $m = 10$ のブリカーサーを合成し、次いで該ブリカーサーとジクロロジフェニルスルホンと硫化ナトリウムを反応し次式で示される芳香族ポリスルホン-ポリチオエー

しくは1～20重量%の溶液が使用され、溶媒としては、トリクロロエタン、テトラクロルエタン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルマイド、ジメチルスルフォキシド、トリエチルホスフェート、N-メチルピロリドンの単独溶媒の他、水-アセトン混合液、メタノール-テトラヒドロフラン混合液などが使用される。

かくして得たクロルメチル化共重合体あるいは、そのアミノ化共重合体溶液は、便宜形状に流延した後、溶媒を除去する。溶媒の除去が、加熱処理によって実施される時は、通常、緻密な構造の成形品が、一方、溶媒が残存している状態にて、溶媒を抽出せしめる溶液、特に好ましくは、重合体の貯溶媒を使用した溶液に浸漬することで、多孔性構造の成形品を製造することができる。

本発明においてクロルメチル化共重合体のアミノ化剤として、従来から既知のものが、なんの制限なく使用でき、アンモニア及びそのアルキル置換体やアルキオール置換体、芳香族置換

テルスルホン共重合体Aを得た。



$m/n = 1/1$ ，固有粘度 0.65

次に、該共重合体 A は、1,1,2,2,テトラクロルエタンに溶解した後、クロルメチルメチルエーテル、無水塩化スズを添加し、110°C 4 時間反応せしめた後、メチルアルコールで沈殿、洗浄し、クロルメチル化共重合体 B を得た。

かくして得られた共重合体Bをテトラクロルエタンに溶解し10重量%の溶液を得た。次いで該ポリマー溶液をガラス板上に流延した後、50°C 2時間、加熱乾燥せしめ、膜厚25μのキャスト膜を得た。

次いで上記共重合体 B のキャスト膜は、1.2N のトリメチルアミンのメタノール-水混合溶液に 40°C 16 時間浸漬せしめ、陰イオン交換膜とし

た。

かくして得られた陰イオン交換膜は、イオン交換容量 2.2 ミリ当量/g 樹脂で、0.5N NaCl 水溶液に浸漬した後、交流抵抗、膜電位法による Na⁺ イオンの輸率を求めたところ、

交流抵抗 (0.5N NaCl 1000 Hz) 0.35Ω·cm²

Cl⁻ 輸率 (0.5M NaCl / 1M NaCl) 0.95

であった。

実施例 2

実施例 1 におけるクロルメチル反応を 60°C 4 時間で反応させた以外、実施例 1 と全く同様にして、陰イオン交換膜を得た。

イオン交換容量は、1.5 ミリ当量/g 樹脂

交流抵抗 0.8 Ω·cm²

Cl⁻ 輸率 0.96

であった。

実施例 3

実施例 1 で得たクロルメチル化共重合体 B をジメチルホルムアルデヒドに溶解し、10重量% の溶液を得た。次いで、該溶液に 1.2N トリメチ

重合体 C は、クロルメチル化重合膜をアミノ化溶液に浸漬したところ、ゼリー状に膨潤し、陰イオン交換膜が得られなかった。

一方重合体 D は、アミノ化処理後、膜抵抗を測定したところ、1000 kΩ 以上であった。

表-1

	トリメチルアミン添加量 TMA (meq)/ 共重合体 B 1g 当り	25μ 厚 交流抵抗 (Ω·cm ²)	Na ⁺ 輸率
実施例 3-1	0.5	5000	0.98
〃 3-2	1.0	10	0.97
〃 3-3	1.5	1.5	0.96
〃 3-4	2.0	0.5	0.95
〃 3-5	2.5	0.37	0.94
〃 3-6	3.0	0.20	0.91

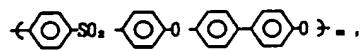
ルアミンのジメチルホルムアミド液を、所定量添加した。

かくして得たアミノ化ポリマー溶液をガラス板上に流延し、50°C 2 時間乾燥せしめた後、0.5N NaCl 水溶液に浸漬した。トリメチルアミンの添加量と得られた膜の性質を表-1 に示す。

比較例 1

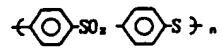
実施例 1 の共重合体の替りに、ポリスルホン重合体 C および重合体 D のホモポリマーを使用した以外、全く実施例 1 と同様にして膜を作製した。

重合体 C



固有粘度 0.6

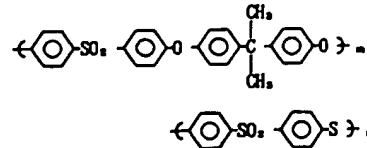
重合体 D



固有粘度 0.4

実施例 4

特開昭 61-168629 に記載された合成法と同様にして、ビスフェノール A とジクロロジフェニルスルホンと反応せしめ $m = 10$ のブリカーサーを合成し、次いで該ブリカーサーとジクロロジフェニルスルホンと硫化ナトリウムを反応し次式で示される芳香族ポリスルホン-ポリチオエーテルスルホン共重合体を得た。



$m/n = 1$ 固有粘度 0.51

次に、該共重合体 E を実施例 1 と同様にしてクロルメチル化共重合体を得た。かくて得たクロルメチル化共重合体 F を、実施例 3 と同様にして、N,N',ジメチルホルムアミドに溶解した後、トリメチルアミンを添加し、アミノ化ポリマー溶液を作成し、次いでガラス板上に流延、

更に、これらの共重合体は、溶液からキャスト製膜できるので、膜厚の薄い陰イオン交換膜が得られ、また多孔性基材や他の高分子膜上に塗布、乾燥することにより、新しい機能を有する複層イオン交換膜が得られる特徴を有する。

手続補正書(方式)

平成1年12月19日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第193923号

2. 発明の名称

陰イオン交換体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

〒105

住所 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号

氏名 弁理士(6864) 梅村繁



5. 補正命令の日付

平成1年11月28日(発送日)付手続補正指令書に基づく
補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書及び代理権を証明する書面(委任状)

8. 補正の内容

(1) 「願書に最初に添付した明細書の添付別紙の通り
(内容に変更なし)」

(2) 委任状



以上